

## Комп'ютерне моделювання в хімії, комп'ютерні методи синтезу нових речовин

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ОКСИГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Василенко И.А., Мельников Б.И., Куманев С. А.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

Оксигидроксиды и оксиды железа являются одними из наиболее распространенных дисперсных материалов, широко используемых при производстве неорганических пигментов и наполнителей, магнитных носителей информации, катализаторов и сорбентов [1, 2]. Для их получения в основном применяется методы химическое осаждение из растворов железосодержащих солей.

Осаждение дисперсных порошков из кислых железосодержащих растворов осуществляют нейтрализацией раствора и последующим осаждением ионов железа щелочными реагентами, как гетерогенными, так и гомогенными методами. При гетерогенных методах в качестве осадителя используют водные растворы щелочей или газообразный аммиак, а при гомогенном осаждении - карбамид. Условия осаждения в этих методах различны и существенно влияют на свойства полученных материалов и в первую очередь на их дисперсность и однородность состава, которые зависят от кинетики образования твердой фазы [3].

При получении дисперсных материалов технологического назначения к их качеству предъявляются высокие требования, особенно к дисперсности частиц и однородности состава. Однако в настоящее время в литературе отсутствуют данные о кинетике образования твердой фазы в процессе гидролиза солей железа.

Задачей данной работы является разработка математической модели кинетики образования твердой фазы железа гидроксида на примере его осаждения из растворов железа сульфата с целью получения кинетических характеристик и проведение сравнительного анализа гетерогенного и гомогенного методов осаждения. Полученные материалы дадут возможность прогнозировать и регулировать дисперсный состав твердой фазы для получения высококачественных пигментов и других железосодержащих дисперсных материалов.

Для составления математической модели было принято, что процесс образования твердой фазы представляет собой коагуляцию молекул малорастворимого оксигидроксида железа, образовавшегося в результате химических реакций гидролиза железа сульфата, в двоичные, троичные, четвертичные и т.д. частицы. В результате коагуляции образуются агрегаты с разным количеством молекул гидроксида, представляющие собой твердую фазу.

Для анализа методов осаждения было выбрано два варианта расчета: для условий гетерогенного осаждения и гомогенного. При расчете гетерогенного осаждения было принято допущение, что раствор осадителя в стехиометрическом соотношении мгновенно вводится в раствор соли и сразу образуется малорастворимый продукт гидролиза. Поэтому начальная концентрация одиночных частиц перед образованием твердой фазы равна стехиометрической концентрации железа сульфата.

При расчете гомогенного осаждения, когда в качестве осадителя применяется карбамид, использованы результаты проведенных ранее исследований кинетики гомогенного гидролиза солей железа с карбамидом [4]. Исследованиями было установлено, что гидролиз железа сульфата в присутствии карбамида лимитируется гидролизом последнего по реакции первого порядка с константой скорости:

$$K_r = 2.7 \cdot 10^{10} e^{-11289.3/T} \text{ мин.}^{-1} \quad (1)$$

Для расчетов были выбраны параметры процесса осаждения соответствующие реальным технологическим условиям: концентрация сульфата железа – 0,863 моль/л, карбамида – 0,863 моль/л, температура 80°C. Для этих условий константа скорости быстрой коагуляции  $K$ , рассчитанная через коэффициент диффузии, составила  $10^8$  моль/л, а константа скорости разложения карбамида,  $K_r = 0,12 \text{ с}^{-1}$ .

В результате расчета были получены зависимости изменения среднего числа в агрегате ( $N_{cp}$ ) во времени для двух вариантов расчета гетерогенного и гомогенного методов осаждения, представленные на рис. 1 и 2. При этом время окончания выполнения расчетов определялось динамически, когда значение ( $N_{cp}$ ) приближались к асимптоте.

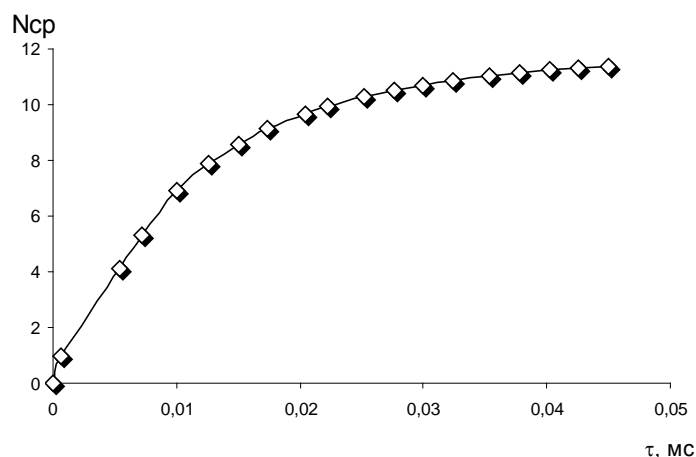


Рис. 1. Зависимость изменения среднего числа частиц дисперсной фазы в агрегатах ( $N_{cp}$ ) от времени при гетерогенном гидролизе.

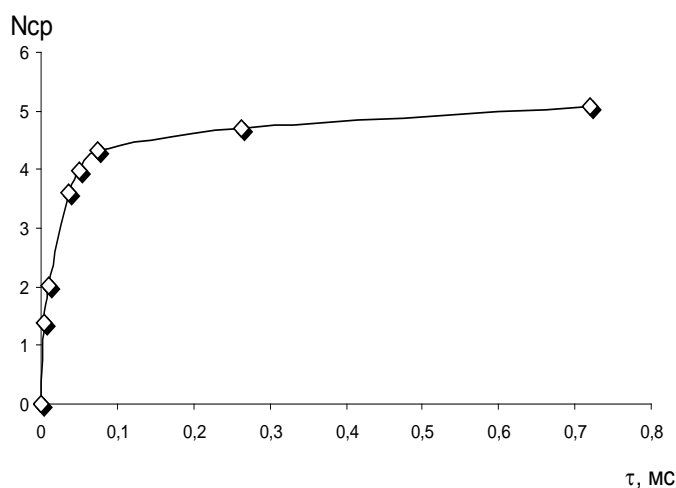


Рис. 2. Зависимость изменения среднего числа частиц дисперсной фазы в агрегатах ( $N_{cp}$ ) от времени при гомогенном гидролизе.

Как видно из рис. 1 и рис. 2 изменение среднего числа частиц в агрегатах ( $N_{cp}$ ) при гомогенном гидролизе с карбамидом более медленное и растянутое во времени, чем при гетерогенном гидролизе, что дает возможность управлять размерами образующихся агрегатов твердой фазы. Кроме того, при гомогенном гидролизе конечное значение ( $N_{cp}$ ) значительно меньше, чем при гетерогенном, т. е. твердая фаза образуется более дисперсной, с меньшими размерами частиц.

1. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия, 1987. 200 с.
2. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов. Дзесько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Новосибирск, «Наука», 1978. 384 с.
3. Вассерман И.А. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 208 с.
4. Мельников Б. И., Василенко І. А., Астрелін І. М. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу заліза сульфату (II) при наявності карбаміду // Наукові вісті, 2008. – № 3(59). – с. 130-134.